

EA

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(A) OR (B)



REC'D 04 JUN 1999

WIPO PCT

**Bescheinigung**

EP 99 / 2008

Die Stockhausen GmbH & Co KG in Krefeld/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von  
Schwermetallen sowie Verwendung von vernetzten  
Poly(meth)acrylaten in dem Verfahren"

am 26. März 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
B 09 C und C 09 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 6. Mai 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 13 425.8

Nietiedt

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit  
5 von Schwermetallen sowie Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten in dem Verfahren.

Es ist bisher keine Methode bekannt, mit der eine Aufhebung der Wirkung von Schwermetallen  
auf Pflanzen in schwermetallbelasteten Böden erreicht worden ist.

10 Um Flächen mit schwermetallhaltigen Böden zu bepflanzen, werden derzeit zwei Verfahren  
eingesetzt, entweder wird auf die belasteten Böden Mutterboden aufgebracht oder der Boden  
wird abgeräumt und durch Mutterboden ersetzt, wobei die Mächtigkeit der eingesetzten  
Mutterbodenschicht in der Regel über ein Meter betragen muß. Alle diese Verfahren sind sehr  
aufwendig und mit großen Kosten verbunden.

15

Bisher durchgeführte Versuche, durch Zugabe von Polyacrylaten die Pflanzenverfügbarkeit  
von Schwermetallen zu reduzieren, waren entweder erfolglos (El-Hady O. A., Lotfy A. A., El-  
Hady, B. M. A.. Egyptian-Journal-of-Soil-Science.30: 4, 545-557 (1990)) oder hatten den  
Effekt, daß die Verfügbarkeit von Schwermetallen wie Blei, Nickel, Mangan oder Eisen  
20 deutlich erhöht wurde (Mikkelsen, R.L., Fertiliser Research 41, 87 - 92 (1995), Mortvedt, J.J.,  
Mikkelsen, R.L., Kelsoe, J.H. Soil-Science-Society-of-America-Journal., 56: 4, 1319-1324  
(1992); Awad-F; Kahl L; Kluge-R; Abadia-J in: Iron nutrition in soils and plants. Proceedings  
of the Seventh International Symposium Zaragoza, Spain, 27 June-2 July 1993. Kluwer  
Academic Publishers; Dordrecht 1995, 53-62; Mortvedt, J. J., Mikkelsen, R.L., Behel, A. D.  
25 Jr. Journal-of-Plant-Nutrition., 15: 10, 1913-1926 (1992).

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei einem Zusatz von vernetzten  
Poly(meth)acrylaten zu Schwermetall-belasteten Substraten, die Pflanzenverfügbarkeit von  
Schwermetallen deutlich verringert bzw. völlig aufgehoben wird.

30

In den Substraten befindliche Schwermetalle werden durch die negativ geladenen  
Carboxylgruppen der Poly(meth)acrylate abgefangen, so daß diese für die Pflanzen nicht mehr  
verfügbar sind. Dieser Effekt bleibt über einen langen Zeitraum beständig erhalten,  
überraschenderweise sogar über einen Zeitraum von vielen Monaten. Dies war insbesondere

aufgrund der obigen Befunde für den Fachmann nicht zu erwarten und ermöglicht eine langfristige Aufhebung der Wirkung der Schwermetalle in Schwermetall - belasteten Böden.

Die Substrate, beispielsweise Böden oder Hydrokulturen, werden mit den vernetzten Poly(meth)acrylaten behandelt, insbesondere durch Einmischen, wobei Mengen von 0,1 % bis 2,5 % bezogen auf die gesamte Substratmasse Verwendung finden, bevorzugt Mengen 0,5 bis 2,0 % und insbesondere etwa 0,2-0,8 %, speziell 0,4 - 0,6 %.

Dabei wird der Boden bis in eine Tiefe von etwa 50 cm, bevorzugt von 30 cm und insbesondere von etwa 40 cm ausgehoben und mit den Poly(meth)acrylaten vermischt.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Poly(meth)acrylate eignen sich alle vernetzten, carboxylatgruppen enthaltenden Poly(meth)acrylate die Hydrogele ausbilden.

Insbesondere sind als erfindungsgemäß einzusetzende, Carboxylatgruppen enthaltende Poly(meth)acrylate solche geeignet, die in erster Linie und bevorzugt aus den Monomeren Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylsäure und Methacrylamid aufgebaut sind, ferner aber auch andere wasserlösliche Monomeren, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, N,N-Dimethylacrylamid, Vinylpyridin sowie weitere wasserlösliche polymerisationsfähige Säuren und ihre Salze, insbesondere die Malein-, Fumar-, Itacon-, Vinylsulfon- oder Acrylamidomethylpropansulfonsäure; ferner hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren, insbesondere die Hydroxyethyl- und hydroxypropylester der Acryl- und der Methacrylsäure; weiter aminogruppenhaltige und ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide polymerisationsfähiger Säuren wie die Dialkylaminoester, insbesondere die Dimethyl- und die Diethylaminoalkylester der Acryl- und der Methacrylsäure, sowie die Trimethyl- und Trimethylammoniumalkylester sowie die entsprechenden Amide. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate können ausschließlich aus vorstehend genannten, carboxylatgruppenhaltigen Monomeren gebildet sein oder aber mit den keine Carboxylatgruppen tragenden Monomeren in einem Copolymerisat kombiniert sein. In den Copolymeren liegt der Anteil der Carboxylatmonomeren bei 90 bis 10 Mol %, vorzugsweise bei 60 bis 30 Mol %.

In geringen Mengen können noch zusätzlich gering oder völlig wasserunlösliche Monomere mit den vorstehenden Monomeren copolymerisiert werden wie etwa Vinylester und die Ester

der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoholen, Styrol und alkylierte Styrole. Im allgemeinen liegt der Anteil an den wasserlöslichen Monomeren bei 80 bis 100 Gew%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Die wasserunlöslichen (hydrophoben) Monomeren machen in der Regel 0 bis 20 Gew% der Monomeren aus.

5

Die sauren Monomerbestandteile können vor der Polymerisation neutralisiert werden, wobei der Neutralisationsgrad bevorzugt zwischen 10 und 95 Mol% liegt, insbesondere zwischen 50 und 90 Mol%, sowie insbesondere zwischen 70 und 95 Mol%. Als Basen kommen für die Neutralisation alle gängigen anorganischen und organischen Verbindungen in Betracht,

10 insbesondere werden bevorzugt Natronlauge, Kalilauge und Ammoniak (Ammoniumhydroxid).

Zusammen mit den o.g. Monomeren werden in geringen Anteilen vernetzende Monomere mit mehr als einer reaktionsfähigen Gruppe im Molekül mitpolymerisiert. Dabei entstehen  
15 teilvernetzte Polymerisate, die nicht mehr in Wasser löslich sondern nur quellbar sind. Als vernetzende Monomere seien beispielsweise bi- oder mehrfunktionelle Monomere, z.B. Amide wie das Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, alkoxyliertes Allyl(meth)acrylat mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid umgesetzt, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester,  
20 Tetraallyloxiethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie die N-Methylolverbindungen von Amiden wie dem Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Äther sowie Ester von Polyolen und alkoxylierten Polyolen, wie Diacrylate oder Triacrylate z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat, Polyglykol-di-(meth)acrylate, Trimethylolpropantriacyrat, Di-  
25 und Triacrylatester des, vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid oxalkylierten (ethoxylierten) Trimethylolpropans, Acrylat- und Methacrylatester von Glycerin und Pentaerythrit, sowie des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid oxethylierten Glycerins und Pentaerythrits,. Bevorzugt werden Methylen- bzw. Ethylenbis(meth)acrylamid, N-Methylolacrylamide und Triallylamin verwendet. Der Anteil an den vernetzenden  
30 Comonomeren liegt bei 0,01 bis 2,5 Gew%, bevorzugt bei 0,01 bis 1,0 Gew% und besonders bevorzugt bei 0,01 bis 0,1 Gew%, bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden, Carboxylatgruppen enthaltenden Polymere können wasserlösliche Polymere als Pfropfgrundlage enthalten, wobei Mengen bis zu 30 Gew.% bevorzugt sind. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate, Lignin oder Ligninderivate

- 5 Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere nachvernetzt. Zur Nachvernetzung, die zu einer deutlichen Verbesserung der Gelstabilität, der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck und der Aufnahmegeschwindigkeit führt, werden

- 10 Verbindungen eingesetzt, die in der Regel mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen und die die funktionellen Gruppen des Polymerisates an der Oberfläche der Polymerteilchen vernetzen können. Dabei sind Alkohol-, Amin-, Aldehyd- Glycidyl- und Epichlorfunktionen bevorzugt, wobei auch Vernetzermoleküle mit mehreren verschiedenen Funktionen einsetzbar sind. Beispielhaft seien die folgenden Nachvernetzungsmittel genannt: Ethylenglykol,
- 15 Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polypropylenoxyd, Blockcopolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, ethoxyliertes Trimethylolpropan, Pentaerythrit, ethoxyliertes Pentaerythrit, Polyvinylalkol, Sorbit, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Polyepoxide wie etwa
- 20 Ethylenglykoldiglycidylether. Bevorzugt wird mit Ethylencarbonat als Nachvernetzungsmittel gearbeitet. Das Nachvernetzungsmittel wird in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,1-5 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,1-1 Gewichtsprozent bezogen auf das nachzuvernetzende Polymer eingesetzt.

- 25 Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate kann nach üblichen Verfahren durchgeführt werden, bevorzugt wird in wäßriger Lösung diskontinuierlich in einem Polymerisationsgefäß oder kontinuierlich, etwa auf einem endlosen Band polymerisiert. Die Polymerisationsauslösung erfolgt mit üblichen, eine radikalische Polymerisation auslösenden Initiatoren bzw. Redoxsystemen. Bei einem praktisch adiabatischen Verlauf der Polymerisation
- 30 entsteht bei entsprechender Anfangskonzentration von 15 bis 50 Gew% der Monomeren ein wäßriges Polymergel. Durch die Wahl der Anfangsmonomerkonzentration und der entsprechenden niedrigen Starttemperatur im Temperaturbereich von 0 bis 50 °C, bevorzugt von 5 bis 25 °C, kann die Polymerisation so geführt werden, daß die Maximaltemperatur im

entstehenden wäßrigen Polymergel gut beherrschbar ist. Nach beendeter Polymerisation wird das Polymergel mechanisch zerkleinert, getrocknet, gemahlen und gegebenenfalls einer Oberflächenvernetzung unterzogen.

- 5 Weiterhin ist zur Herstellung der Poly(meth)acrylate auch das Suspensionspolymerisationsverfahren geeignet, bei dem die diskreten Polymerteilchen bereits während der Polymerisation ausgebildet werden.

Bei der Zugabe der Oberflächennachvernetzer ist auf eine starke Durchmischung der Polymerteilchen zu achten. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer, in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem der Nachvernetzer, vorzugsweise in Form einer Lösung mit den Polymerteilchen vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Nachvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 80 bis 250 °C, bevorzugt auf 135 bis 250°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 200°C erhitzt. Die optimale Zeitdauer der Nacherhitzung kann für die einzelnen Vernetzertypen mit wenigen Versuchen leicht ermittelt werden. Sie ist durch den Punkt begrenzt, bei dem das gewünschte Eigenschaftsprofil des Superabsorbers infolge von Hitzeschädigung wieder zerstört wird. Beispielsweise liegen die Vernetzungszeiten für Temperaturen von 180°C für gewöhnlich unter 30 Minuten.

Die Poly(meth)acrylate können weiterhin Verarbeitungs- und Konditionierungshilfsmittel wie beispielsweise Kaliumstearat, Polyglykol, Kieselsäuren, Bentonite enthalten.

Der Restmonomergehalt der erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate ist gering und beträgt weniger als 1000 ppm, bevorzugt weniger als 500 ppm und besonders bevorzugt weniger als 250 ppm. Insbesondere liegt der Restgehalt von ökotoxikologisch bedenklichen Monomeren wie Acrylamid bevorzugt unter 250 ppm.

Das Absorptionsvermögen der erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate für Wasser und wäßrige Lösungen kann in weiten Grenzen schwanken und wird durch die Monomerbestandteile, die Vernetzer und gegebenenfalls die Nachvernetzer eingestellt.

Bevorzugt werden solche Poly(meth)acrylate eingesetzt, die von einer synthetischen Bodenlösung mit einer Leitfähigkeit von 2,5  $\mu$ S mehr als 30 g/g bevorzugt mehr als 50 g/g und besonders bevorzugt mehr als 65 g/g Polymer absorbieren. Die synthetische Bodenlösung enthält auf 10 l Wasser 0,71 g NaCl, 0,065 g  $\text{NaN}_3$ , 1,676 g KCl, 0,353  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3,363 g  $\text{MgCl}_2$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$ , 10,5 g  $\text{CaCl}_2$ , 2 $\text{H}_2\text{O}$  und 0,019 g  $\text{FeCl}_3$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$ . 1 g Poly(meth)acrylat wird in 200 ml dieser Lösung für 15 min mit einem Magnetrührer gerührt, 45 min stehen gelassen und dann über ein 100 mesh-Sieb filtriert. Aus dem Quotienten der absorbierten Flüssigkeitsmenge und der Polymereinwaage ergibt sich der Absorptionswert.

- 10 Poly(meth)acrylat-Copolymere, die unter Verwendung von carboxylatgruppenfreien Comonomeren, insbesondere von Acrylamid hergestellt wurden, besitzen eine höhere Langzeitstabilität der Absorption gegenüber häufig wechselnden Feucht- und Trockenphasen während der Anwendung.
- 15 Die löslichen Anteile der erfindungsgemäß einzusetzenden Poly(meth)acrylate liegen üblicherweise unter 20 Gew.%, bevorzugt unter 15 Gew.% und ganz besonder bevorzugt unter 10 Gew.%.

- Die Kornverteilung der einzusetzenden Polymerisate kann je nach Anwendungsfall
- 20 unterschiedlich sein, üblicherweise liegt sie im Bereich von 0,2 bis 3 mm.

Weiterhin können die Poly(meth)acrylate mit Wirkstoffen beladen sein, die sie im Laufe der erfindungsgemäßen Anwendung verzögert wieder an die Umgebung abgeben. Zu diesen Wirkstoffen zählen unter anderem Düngemittel, Herbizide und Schädlingsbekämpfungsmittel.

25

Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele näher erläutert.

# Beispiel 1

Steril gekeimte Sämlinge von Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) wurden steril in rekonstituierter Bodenlösung (Tabelle 1) aus dem Solling angezüchtet, zu der jeweils Blei- und Cadmium-  
5 chlorid in Konzentrationen von 1  $\mu$  Mol/L zugesetzt wurden.

**Tabelle 1:** verwendete Nährlösung, Angaben in  $\mu$  Mol/L:

$\text{Ca}^{2+}$  : 130,  $\text{K}^{+}$  : 350,  $\text{Mg}^{2+}$  : 82,  $\text{Na}^{+}$  : 174,  $\text{Fe}^{3+}$  : 10;

$\text{NO}_3^{-}$  : 644,  $\text{SO}_4^{2-}$  : 85,  $\text{PO}_4^{3-}$  : 16,  $\text{Cl}^{-}$  : 154

10

Die Versuchspflanzen wurden steril auf Agar-Platten ausgekeimt und dort bis zur vollen Ausbildung der Keimblätter angezogen. Danach wurden sie auf sterile Hydrokulturen umgesetzt, die unter konstanten Lichtverhältnissen (photosynthetisch aktive Photonenflußdichte von 170  $\mu\text{Mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ , Licht-Dunkelwechsel 16/8h) und konstantem  
15 Raumklima (Raumtemperatur 22/20  $^{\circ}\text{C}$  Tag/Nacht) gehalten wurden. Die Nährlösung wurde wöchentlich gewechselt.

Nach einer 4 wöchigen Wachstumszeit in Nährlösung ohne Zusätzen wurden die Pflanzen mit Stockosorb und Schwermetallen nach dem u.g. Schema behandelt. Die Nährlösung wurde  
20 während der Behandlungszeit ebenfalls wöchentlich gewechselt.

Für die Versuche wurden pro Versuchsvariante 30 Pflanzen eingesetzt, je drei Töpfen mit je 10 Pflanzen. Die einzelnen Töpfe wurden getrennt ausgewertet und Mittelwerte sowohl für die einzelnen Töpfe als auch für die gesamte Versuchsvariante gebildet. Zur Auswertung wurden die Pflanzen am Versuchsende photographiert, die Wurzel- und Sproßlängen gemessen, sowie die Photosyntheseraten und Trockengewichte von Wurzeln, Sproß und Nadeln ermittelt. Die Wurzel wurden aufgeschlossen und die Schwermetallgehalte im Atomabsorptionsspektrometer (AAS) bestimmt.

## 30 Behandlungsschema

K-	Kontrolle, ohne Schwermetalle und ohne Stockosorb.
K-Cd,Pb	Kontrolle mit Schwermetallen, ohne Stockosorb.
K-stock. 0,4 %	Kontrolle mit Stockosorb, ohne Schwermetalle.
St. 0,04 %	mit 0,04 % Stockosorb und Schwermetallen
35 St. 0,1 %	mit 0,1 % Stockosorb und Schwermetallen.
St. 0,4 %	mit 0,4 % Stockosorb und Schwermetallen.



Abb. 1 zeigt die Transpirationsraten,

Abb. 2: die Assimilation,

Abb. 3. die Aufnahme von Blei

Abb. 4 die Aufnahme von Cadmium

5 die jeweils in den verschiedenen Versuchsvarianten ermittelt worden sind.

Es ist deutlich, daß durch die Behandlung mit Stockosorb die toxische Wirkung der Schwermetalle aufgehoben und deren Aufnahme in die Pflanze gehemmt worden sind.

10 Ähnliche Versuchsergebnisse wurden auch bei gleichen Versuchen mit der Aleppokiefer und einer Pappelart (*Populus hupehensis*) erzielt.

### Beispiel 2.

Drei Jahre alte Fichten wurden in 12 L Containern in einen mit Blei belasteten

15 Lehm-schieferboden aus dem Harz eingepflanzt, der mit 0,6 % Stockosorb K 400 versetzt war. Kontrollversuche wurden parallel dazu mit unbehandeltem Boden angesetzt. Die Pflanzen wurden von Mai bis Oktober im Freiland gehalten, bei routinemässiger Bewässerung mit Leitungswasser.

20 Danach wurden die Pflanzen einer Wasserstress - Behandlung ausgesetzt, d.h. so lange nicht mehr gewässert, bis die Nadeln grau wurden und abfielen.

Je Behandlungsvariante wurden von je drei verschiedenen Pflanzen die Feinwurzeln entnommen und für die Lokalisation der Ionen im Elektronenmikroskop präpariert (Godbold, 25 D.L., E. Fritz, A. Hüttermann: Aluminum toxicity and forest decline. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85,3888-3892 (1988).) Die Analysen der Bleigehalte der Zellwände der Wurzelrinde und des Zentralzylinders (Stele) von verschiedenen Wurzeln sind in Abb. 5 wiedergegeben. In den Wurzeln, die in den unbehandelten Böden wuchsen, wurden große Mengen von Blei sowohl in den Zellwänden der Cortex als auch in der Stele gefunden (Abb.5, control). In den Zellwänden 30 der Wurzelrinden der Pflanzen, die in den mit Stockosorb behandelten Böden wuchsen, waren die Bleimengen geringer (Abb. 5, + 0,6 % Stockosorb), zudem wurde erheblich weniger Blei über die Endodermis in die Stele eintransportiert.

Selbst unter den für die Pflanze sehr schwierigen Bedingungen der Bodenaustrocknung, bei der die Konzentration der Ionen in der Bodenlösung um mindestens eine Größenordnung ansteigt, war das Stockosorb wirksam.

5 Beispiel 3.

Von den Pflanzen aus Beispiel 2 wurden die Wurzeln ausgewaschen. Wie Bild 6 zeigt, wurden in dem mit Stockosorb versetzten Boden erheblich mehr Wurzeln gebildet, als in den Pflanzen, die im Kontrollboden wuchsen. Abb.7 zeigt, daß bei je fünf untersuchten Pflanzen in den

10 Stockosorb - behandelten Böden viermal so viel Wurzelmasse gebildet worden ist, als auf den Kontrollböden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in Substraten dadurch gekennzeichnet, daß die Substrate mit vernetzten Polyacrylaten bzw. Polymethacrylaten behandelt werden.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Substrate durch Einmischen erfolgt..
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einmischen die  
10 Zugabemenge 0,1 bis 2,5 Gew.% beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß beim Einmischen die Zugabemenge 0,5 bis 2,0 Gew.% beträgt.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzten Poly(meth)acrylate unter Verwendung von monoethylenisch ungesättigten, Carboxylatgruppen enthaltenden Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure bzw. deren Salze hergestellt sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate unter  
20 Verwendung von weiteren monoethylenisch ungesättigten, keine Carboxylatgruppen enthaltenden Monomeren hergestellt sind, insbesondere unter Verwendung Acrylamid.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate unter Verwendung von Methylenbis(meth)acrylamid, Ethylenbis(meth)acrylamid, N-  
25 Methylolacrylamid oder Triallylamin als Vernetzer erhalten werden, wobei Methylenbisacrylamid bevorzugt ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate mit einem Nachvernetzer in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.% bei  
30 erhöhter Temperatur, bevorzugt zwischen 80 und 250°C behandelt werden.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Monomerbestandteile des Poly(meth)acrylates zwischen 10 und 95 Mol%, bevorzugt zwischen 50 und 90 Mol.% neutralisiert sind

5 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate ein Absorptionvermögen für synthetische Bodenlösung von mehr als 30 g/g, bevorzugt von mehr als 50 g/g und besonders bevorzugt von mehr als 65 g/g aufweisen.

10 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly(meth)acrylate bis zu einer Tiefe von ca. 50 cm in den sauren Boden eingearbeitet werden.

15 12. Verwendung von vernetzten Poly(meth)acrylaten zur Verminderung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in Substraten wie beispielsweise Böden oder Kulturlösungen.

Abb. 1 Assimilation (*Pinus sylvestris*)

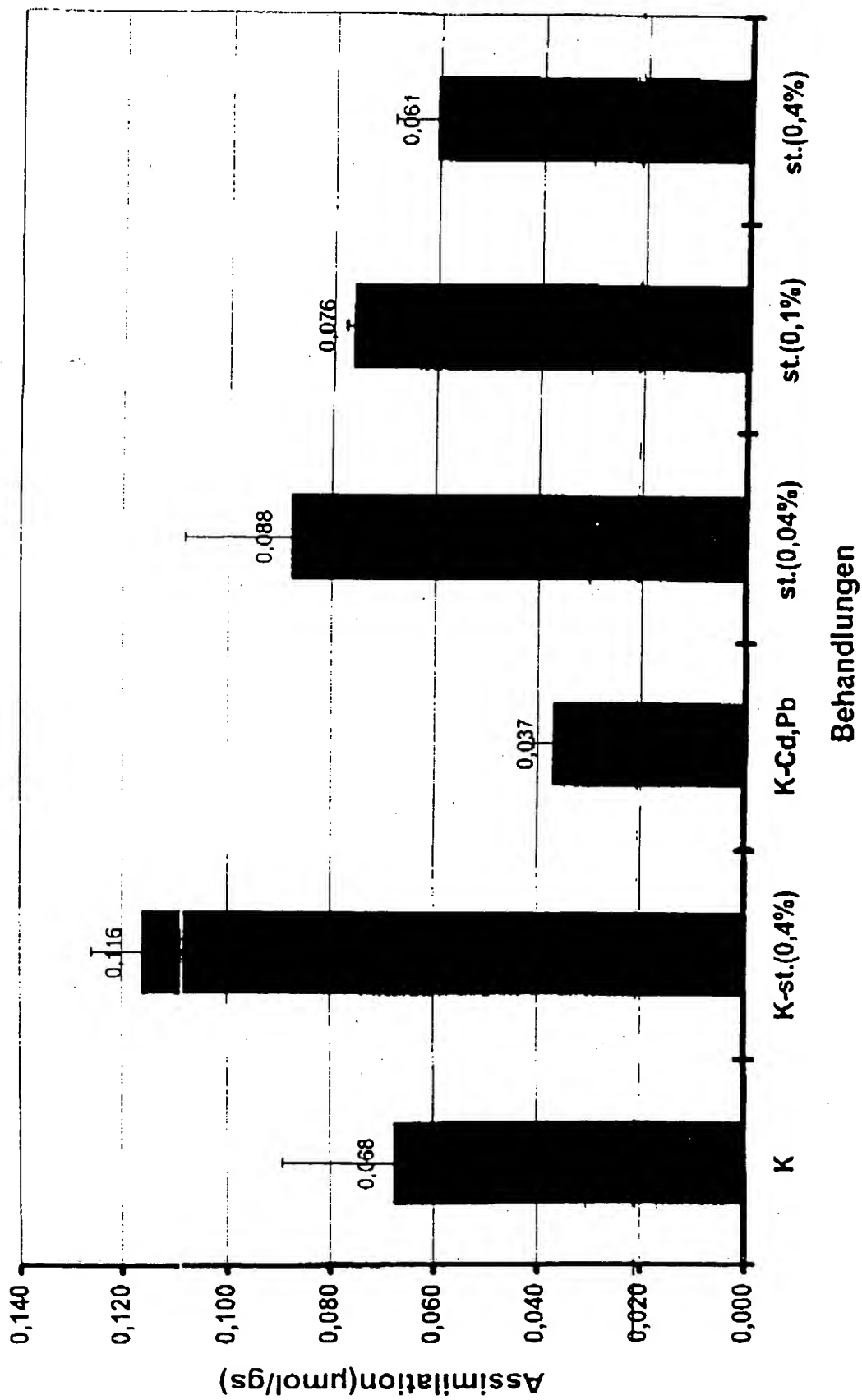


Abb. 2 Transpiration (*Pinus sylvestris*)

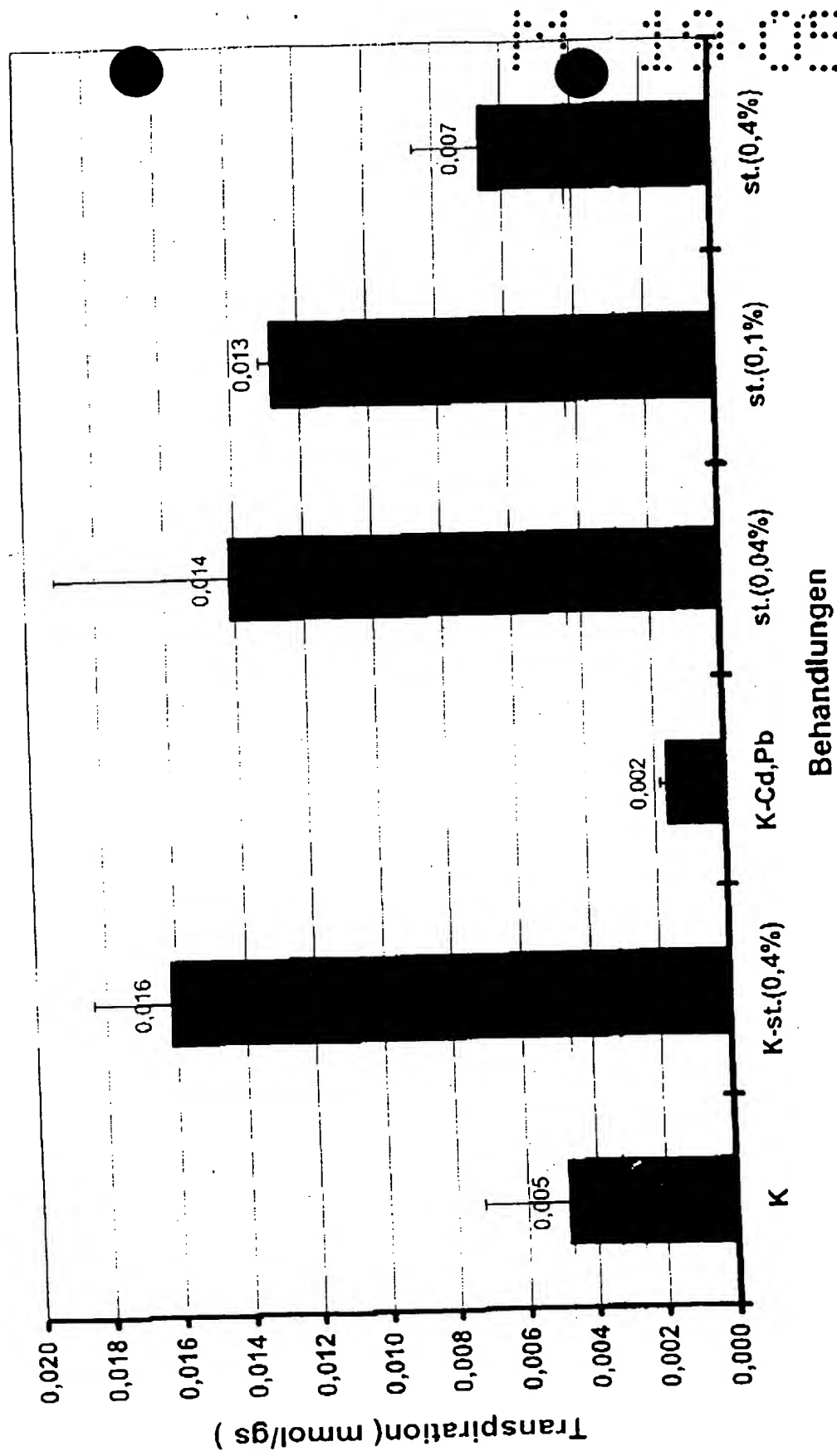


Abb. 3 Blei-Aufnahme (*Pinus sylvestris*)

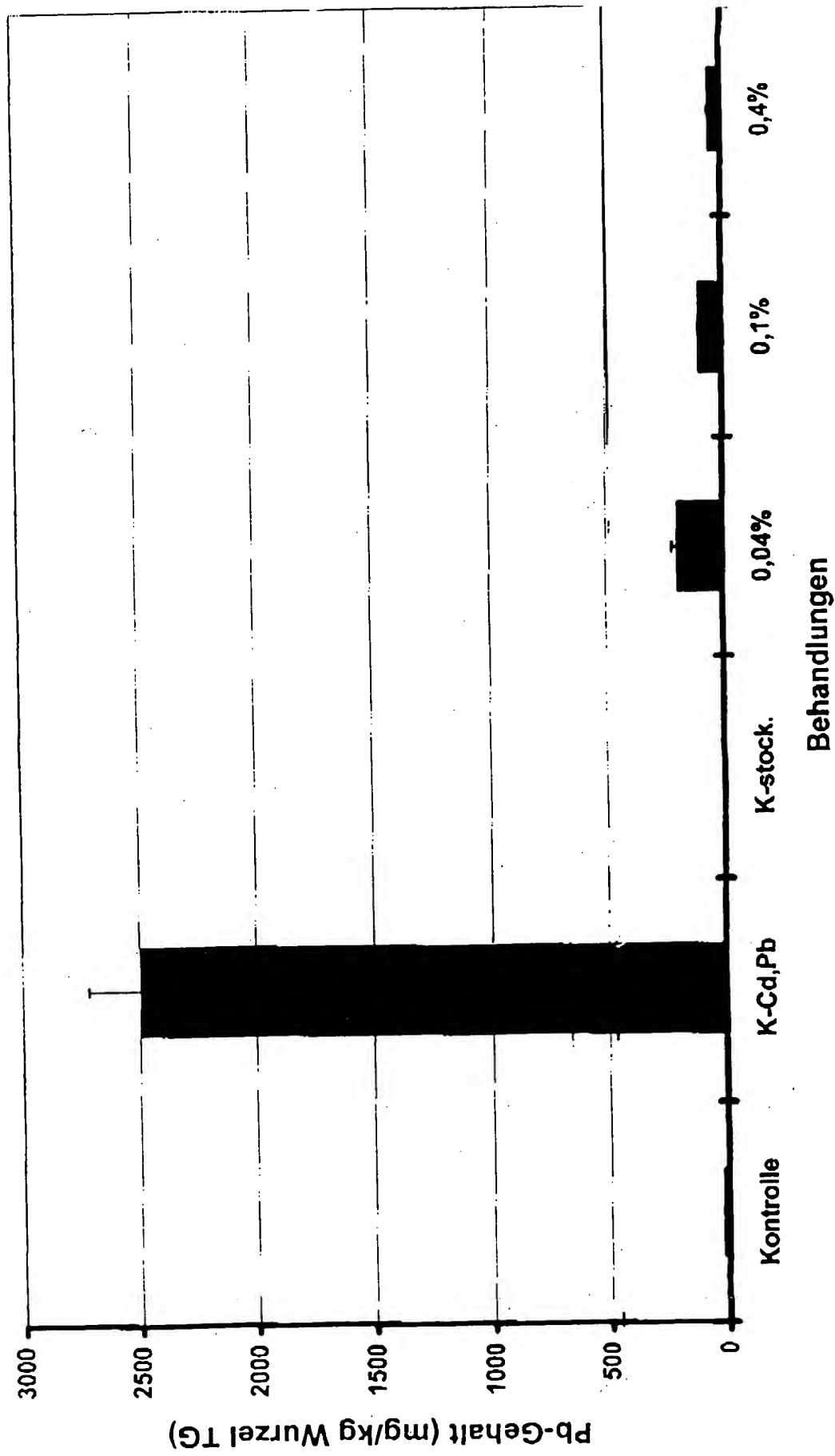
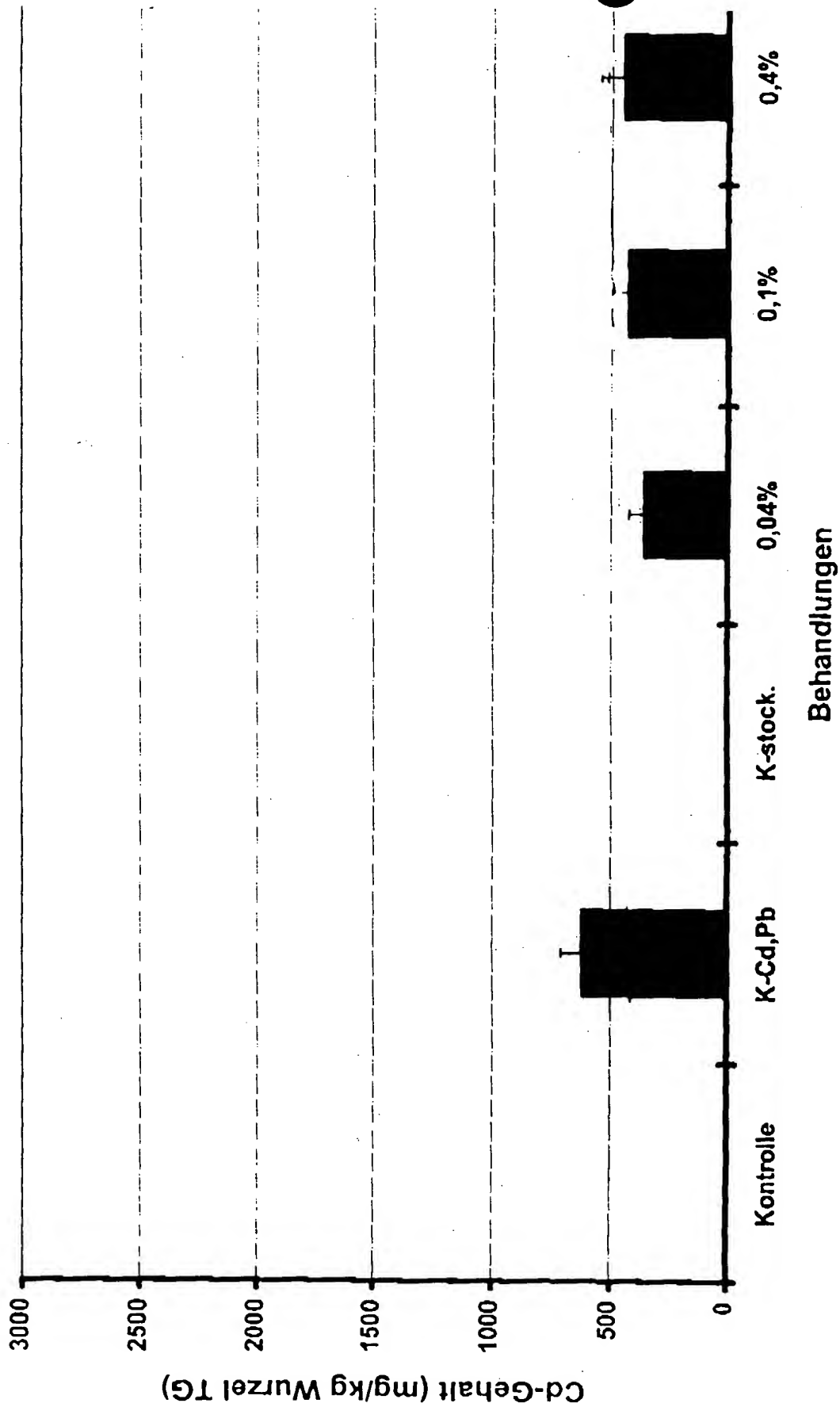


Abb. 4 Cadmium-Aufnahme (*Pinus sylvestris*)



19.05.99



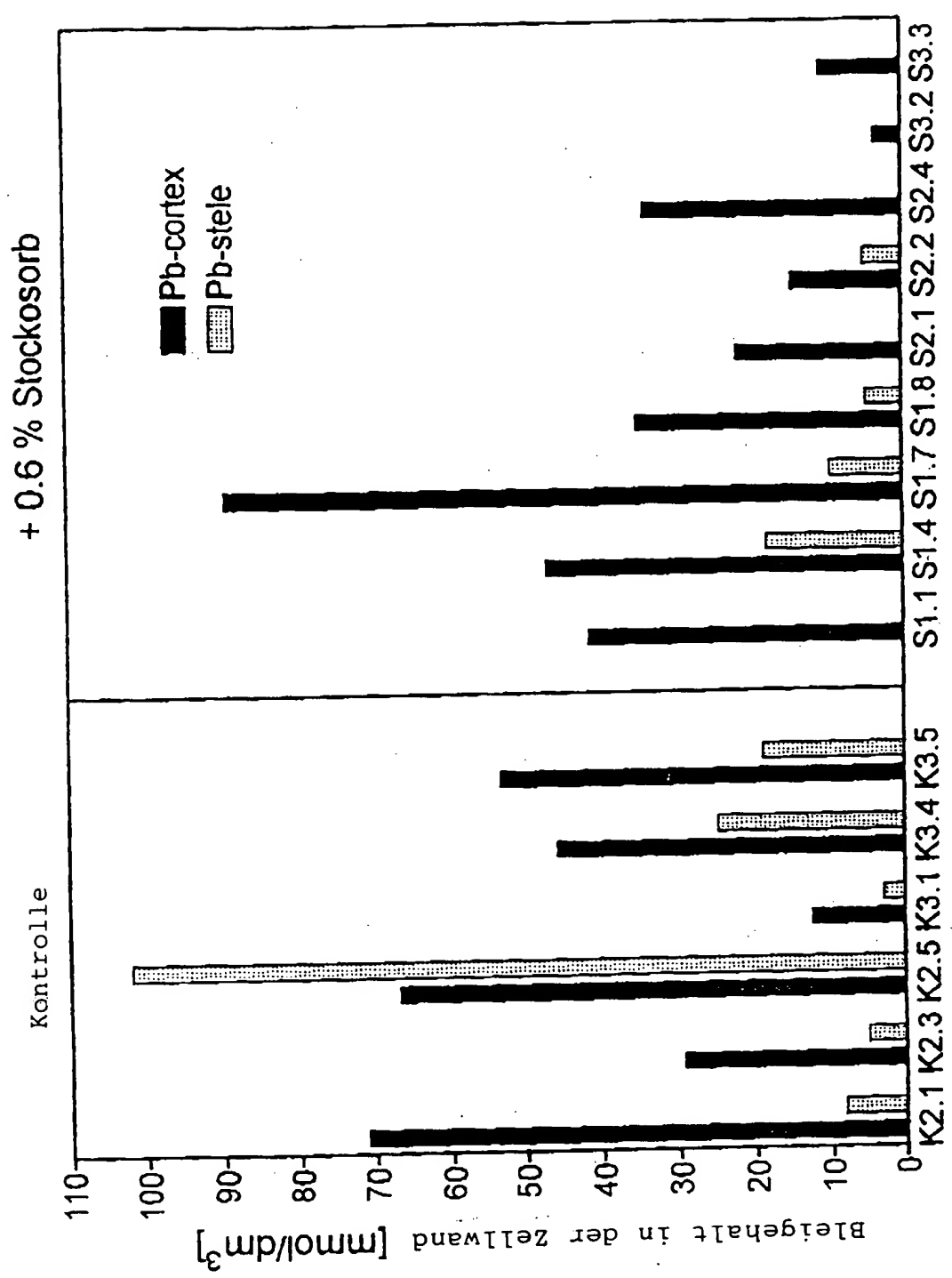


Abb. 5



Abb. 6: Wurzelwerk von Fichten, die in mit Stockosorb behandeltem bleihaltigem Boden gewachsen waren (links) im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle (rechts)